

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

ХИМ. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
АЛКИЛОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛДИМЕТИЛ(4-Н-ТОИЛ)ОКСИ-2
ХЛОРБУТЕН-2 ИЛИ АММОНИЙ ХЛОРИДОВ

Р. С. АРУТЮНЯН, Х. КАУАС, ДЖ. Д. ГРИГОРЯН, А. В. БАБАХАНИЯН
и Н. М. БЕПЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 IV 1992

Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) общей формулы



являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами [1, 2]. Интересно было выяснить закономерности эмульсионной полимеризации, проводимой в их присутствии. С этой целью нами изучена эмульсионная полимеризация (ЭП) стирола в водных растворах ЧАС с использованием маслорастворимого инициатора—динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Полимеризацию исследовали dilatометрически по следующему рецепту, т. ч.: стирол—100; вода—200 ДАК—0,4. Концентрация ЧАС варьировалась в пределах 0,005–0,100 кмоль/м³. Способы синтеза ЧАС, очистки использованных субстратов и методика проведения экспериментов описаны в работах [1–3].

Исследования зависимости скорости ЭП стирола от алкильного радикала молекул ЧАС проводились при концентрации последних 0,05 кмоль/м³ и температуре 333 К. Кинетические кривые полимеризации приведены на рис. 1. По ним рассчитаны скорости (W) ЭП в стационарной области. Полученные значения показывают, что с ростом n W увеличивается (табл.). При этом увеличиваются и средние молекулярные массы (M) полистирола (табл.).

Ввиду того, что ЧАС не реагируют с компонентами системы (показано, что скорость иницирования практически не зависит от концентрации ЧАС), установленная закономерность, по всей вероятности, обусловлена влиянием ЧАС на коллоидно-химические свойства системы. С ростом n понижается межфазное натяжение на границе раздела фаз водный раствор/стирол (табл.). Естественно, это приводит к облегчению диспергирования мономерной фазы и получению более мелких капель исходной эмульсии. Согласно работе [4], с увеличением степени дисперсности мономерной фазы скорость ЭП увеличивается. С дру-

гой стороны, с ростом n увеличивается коллоидная стабильность системы (табл.). Это, по-видимому, связано со структурно-механическими свойствами адсорбционных слоев на капельках эмульсии и образовавшихся полимерно-мономерных частицах (ПМЧ). Усиление структурно-механической составляющей препятствует коалесценции и коагуляции как капелек, так и ПМЧ, вследствие чего с ростом n число ПМЧ увеличивается. Так как скорость ЭП прямо пропорциональна числу ПМЧ [4, 5], то понижение межфазного натяжения и увеличение стабильности системы с ростом n приводят к увеличению скорости ЭП.

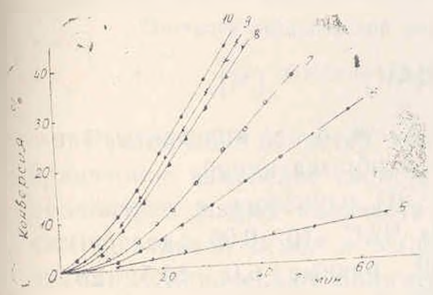


Рис. 1. Кинетические кривые ЭП стирола в присутствии ЧАС. Номер кривых соответствует числам атомов углерода (n) в алкильном радикале молекул ЧАС.

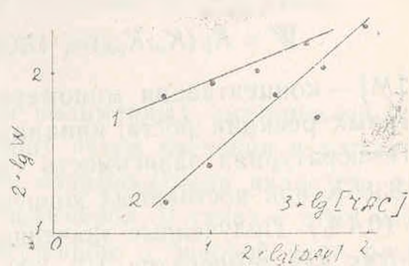


Рис. 2. Зависимость скорости ЭП стирола от начальной и конечной концентраций ДАК (1) и ЧАС-10 (2) в бинарной системе в координатах $2 \cdot \lg W$ и $2 \cdot \lg [CHAS]$.

Следует подчеркнуть, что при $n=5$ скорость ЭП примерно в 2 раза больше, чем скорость полимеризации стирола в массе, несмотря на сравнительную нестабильность исходной эмульсии (табл.).

Таблица
Межфазное натяжение на границе раздела фаз стирол-водный раствор ЧАС (σ), время полураспада исходной эмульсии (τ), значения скорости ЭП стирола (W) при 333 К и средние молекулярные массы ($\bar{M}$) полистирола в зависимости от длины алкильного радикала молекул ЧАС (n).
[ЧАС] = 0,05 кмоль/м³, соотношение фаз стирол-вода = 1 : 2

n	$\sigma \cdot 10^3, \text{ нН}$	τ	$W \cdot 10^2, \text{ \% / сек}$	$\bar{M} \cdot 10^{-5}$
без ЧАС	25,3	10 сек	—	—
5	3,4	3 мин	0,2	—
6	2,6	140 мин	1,1	17,5
7	1,7	4 сут	1,7	20,0
8	1,3	5 сут	2,2	22,0
9	0,8	6 сут	2,5	23,0
10	0,6	9 сут	2,8	24,0

Влияние концентрации ЧАС на кинетику ЭП при 338 К изучалось только для образца с $n=10$ (ЧАС—10). Из рис. 2 следует, что с ростом

концентраций ЧАС—10 и ДАК W увеличивается. С ростом концентрации ЧАС—10, т. е. с увеличением скорости ЭП увеличивается также средняя молекулярная масса полистирола, составляя $21 \cdot 10^5$, $24 \cdot 10^5$ и $29 \cdot 10^5$ при концентрациях ЧАС—10 0,025; 0,05 и 0,1 кмоль/м³, соответственно.

Из зависимости $\lg W = f([ЧАС], [ДАК])$ (рис. 2) определены порядки по инициатору и эмульгатору, которые оказались равными 0,46 и 1,0, соответственно. Эти результаты согласуются с общепринятыми представлениями [4, 5]. Макрокинетический закон ЭП можно выразить следующим уравнением:

$$W = K_p (K_a/K_{tr})^{0,46} [ЧАС]^{1,0+0,5} [ДАК]^{0,46+0,5} [M],$$

где $[M]$ — концентрация мономера, K_p , K_a и K_{tr} — константы элементарных реакций роста, иницирования и обрыва цепей.

Температурная зависимость скорости ЭП изучалась в интервале 313—338 К при постоянных концентрациях ЧАС—10 (0,05 кмоль/м³) и ДАК (0,4%). Полученные значения $W \cdot 10^3$, равные 6,0; 10,5; 28,0; 33,3%/сек для температур 313, 323, 333, 338 К, соответственно. Из зависимости W от T в аррениусовых координатах определена эффективная энергия активации ЭП стирола (68 ± 2 кДж/моль), которая значительно меньше соответствующего значения гомогенной полимеризации (101 кДж/моль).

Большая скорость полимеризации и стабильность эмульсии при использовании изученных ЧАС делают их перспективными в практическом плане.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнян Р. С., Кауас Х., Бабахиян А. В., Бейлерян Н. М. — Межвуз. сб. «Химия и хим. технология», 1991, № 6, с. 127.
2. Арутюнян Р. С., Кауас Х., Бабахиян А. В., Бейлерян Н. М. — Межвуз. сб. «Химия и хим. технология», 1991, № 6, с. 149.
3. Бейлерян Н. М., Григорян Дж. Д. — ВМС, 1974, т. 16Б, № 7, с. 540.
4. Елисеева В. И. — Полимерные дисперсии. М., Химия, 1980.
5. Smith W. V., Ewart R. H. — J. Chem. Phys., 1918, v. 16 № 3, p. 592.